

Kidelasitteiden värit
-esitutkimus kidelasitteiden värjäämiseen metalliyhdisteillä

Sami Markkula
Muotoilun pääaine
Muotoilun laitos
Taiteiden ja suunnittelun korkeakoulu
Aalto-yliopisto
6.4.2016

Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli luoda käytettäviä värillisiä kidelasitteita sekä pohjaa kidelasitteiden parissa tehtävälle jatkotutkimukselle. Kokeita varten tehtiin lasitteita, jotka poltettiin 1260 asteessa joissa polton aikana jäähdytysvaiheessa 180 min haudutusjäähdytysvaiheen aikana

Kokeiden avulla saatiin aikaan kidelasitteita, joissa kide eroaa värinsä puolesta selvästi taustasta. Käytetyt pigmenttivärit eivät soveltuneet kidelasitteiden väriaineiksi, mutta varsinkin CoCO_3 ja CuO tuottivat helpohkosti tyydyttäviä vihreitä ja sinisiä erottuvia värisävyjä. Näiden säätö Fe_2O_3 :lla onnistui tyydyttävästi. Pelkistys 1100 asteessa tuotti ainoastaan sameita lasitteita.

Tutkimuksen pohjana on Lasse Östmanin lasitetutkimukset¹ sekä keskustelut Crystalline Glaze Forumilla².

Sisällysluettelo

1. Johdanto.....	4
2. Teoreettinen tausta	4
3. Menetelmä	4
4. Tulokset	9
5. Tarkastelu / johtopäätökset	10
Lähteet.....	13
Liitteet	13
Liite 1.	13
Liite 2	14
Liite 3.	15
Liite 4	16
Liite 5.	40

1 <http://www.stoneware.net/stoneware/glasyrer/crystal.htm>

2 <http://crystalglaze.freeforums.net/board/2/crystalline-glaze>

1. Johdanto

Kidelasitteiden värit –esitutkimus kidelasitteiden värjäämiseen metalliyhdisteillä etsittiin lasitteita, jossa kide erottuu selvästi pohjaväristä. Lisäksi tutkimuksella luotiin pohjaa värillisten kidelasitteiden parissa tehtävää jatkotutkimusta varten, jossa syvennyttään systemaattisesti väriyhdistelmien tutkimiseen. Tutkimuksella myös luodaan perusta kidelasitteiden poltto-ohjelmien tutkimiseen.

Kidelasitteissa kiinnostaa niiden arvaamattomuus ja varsinkin lopputulosten ainutkertaisuus. Näiden mahdollistaminen teollisessa mittakaavassa olisi mielenkiintoista aikana, jolloin uniikkisuus on erityisen arvostettua. Tutkimuksen lähtökohtina on käytetty pääosin Lasse Östmanin lasitetutkimuksia³ sekä keskusteluja Crystalline Glaze Forumilla⁴.

Tutkimuksen pohjalta on saatu luotua muutama lasite, jotka ovat lupaavia jatkokehittelyn kannalta.

3 <http://www.stoneware.net/stoneware/glasyrer/crystal.htm>

4 <http://crystalglaze.freeforums.net/board/2/crystalline-glaze>

2. Teoreettinen tausta

Kidelasitteet ovat joukko lasitteita, jotka muodostavat, nimensä mukaisesti kiteitä. Kiteet ovat sekä kemialliselta, että mekaaniselta kestävyydeltään heikkoja, ja näitä lasitteita käytetäänkin lähinnä koristetarkoituksiin. Kidelasitteet ovat erittäin valuvia ja herkkiä polttolämpötilan muutoksille ja pitoisuuksien muutoksille.

Kidelasitteet sisältävät sinkkioksidia ja kvartsia, jotka sulaessaan muodostavat sinkkisilikaattia.

Kidelasitteessa kide syntyy kun sinkkisilikaatin suhteen ylikylläisestä lasiteliuksesta alkaa kiteytyä sinkkisilikaattia⁵. Kiteiden muodostuminen tapahtuu lämpötilavälillä, joka on hieman sulamispistettä alempana. Tällä välillä kiteet kasvavat, kunnes lasiteliuos ei enää ole ylikylläinen. Lämpötilavälin ylä- ja alapäässä muodostuvat kiteet ovat eri muotoisia ja voivat vaihdella neulamaisista kirveen muotoisiin ja pyöreisiin. Lämpötilaväli ja kiteiden muodot ovat lasitteesta riippuvaisia. Lasite on ensin sulatettava, sitten jäähdytettävä haudutuslämpötilaan. Haudutuslämpötilaa ja aikaa säätämällä voidaan vaikuttaa kiteiden muotoon ja kokoon.

Kiteen ionihilaan voi Zi^{2+} -ionin tilalle asettua muu kaksiarvoinen metalli-ioni, kuten Co^{2+} , Cu^{2+} , tai Ni^{2+} Mn^{2+} . Nämä ionit värjäävät kiteen. Värjäävien ionien halukkuus siirtyä lasitematriisista kiteeseen vaihtelee. Kiteen värin määrää järjestyksessä ensin koboltti, nikkeli, mangaani, ja viimeisenä kupari, jos muita ei ole läsnä⁶. Keramiikan raaka-aineista mainittujen ionien oksidit ja karbonaatit ovat tyypillisiä väriaineita.

Useimpien metalli-ionien lisääntynyt määrä lasitteessa madaltaa tämän sulamispistettä. Sulamispisteen alentessa suurempi osa sinkkioksidin aiheuttamia kiteytymiskeskuksia sulaa. Tällöin kiteytymiskeskuksia on vähemmän ja kiteitä syntyy vähemmän. Vastaavasti jos lämmitysvaihe on hidas lämmitysvaiheessa suurempi määrä sinkkioksidia ehtii sulaa ja näin kiteitä syntyy vähemmän⁷. Pitkä haudutusaika saa aikaan suuria kiteitä. Pitkä haudutusaika saa aikaan suuria kiteitä.

3. Menetelmä

Tutkimus suoritettiin neljässä vaiheessa:

⁵ A STUDY OF MACROCRYSTALLINE GLAZES CHARLES R. DRANEY B. B. A., Washburn University, 1966 B. A., Washburn University, 1967

⁶ The Potter's Dictionary: Of Materials and Techniques, Frank Hamer, Janet Hamer

⁷ The Effects of Colorant Oxides and Firing Rate on the Nucleation and Growth of Zinc Silicate Crystals in Crystalline Glazes Nicolas Coffey Materials Engineering Department California Polytechnic State University, San Luis Obispo Advised by Dr. Katherine C. Chen 6/6/2011 **sivu 26**

vaiheessa 1 valittiin kirjallisuuskatsauksen perusteella kaksi lasitetta, Lasse Östmanin käyttämää Base Crystal Glaze No 6713(taulukko 1.), glossy ja Herbert Sandersin suosittamaa Glaze #3(taulukko2). nämä vaikuttivat luotettavilta ja mukautuvilta lasitteilta. Liitteessä 3 ja 4 toteutuneet lasitereseptit. lasitteista tehtiin polttokoe 1260 asteeseen, 20 min haudutuksella. Tämä on normaali lasituspoltto-ohjelma keramiikkapajalla. Toisessa vaiheessa em. lasitteista tehtiin koepoltot 1260 asteeseen 20 min haudutuksella, jonka jälkeen haudutus 1100 asteessa 180 min. vaiheiden 1 ja 2 perusteella jatkotestaukseen valittiin lasite no. 6713.

vaiheessa 3 lisättiin lasitteeseen no. 6713 eri suhteissa väriaineita: mangaanioksidia, kuparioksidia, rautaoksidia ja kobolttikarbonaattia. Titaanioksidia, rutiilia, tinaoksidia ja kromioksidia lisättiin värejä sävyttämään ja lasitetta säätämään. Seeriumoksidia, tinaoksidia ja antimonioksidia kokeiltiin värien sävyttämiseen. Poltot tehtiin 1260 asteeseen 20 min haudutuksella, jonka jälkeen haudutus 1100 asteessa 180 min.

neljännessä vaiheessa lupaavista kuparia ja rautaa sisältävistä koepaloista sahattiin suikaleet, jotka pelkistettiin kaasuuunissa 1100 asteessa.

Taulukko 1. Lasiteresepti Base Crystal Glaze no 6713

Base Crystal Glaze no 6713	100
Kalimaasälpä	28,7
Bariumkarbonaatti	4,63
Dolomiitti	3,7
Sinkkioksidi	19,44
Litiumkarbonaatti	7,41
Kaoliini	2,78
Kvartsi	33,33

Taulukko2. Lasiteresepti Glaze #3

Glaze #3	100
FF3110	52
Kalsinoitua sinkkioksidia	24
Kvartsi, 325 mesh	24
lisäksi	
Rutiili	2
Bentoniitti	0,75
Epsom-suolaa	0,3
CMC	0,5

Glaze #3:n vaatimaa Ferro Frit 3110 ei ollut koulun varastoissa, joten se korvattiin käyttämällä frittiä P2962, jonka sulamisväli on 880 - 1060 astetta, kun ff 3110: sulamisväli on 760 - 962. Lisäksi lasitteesta Glaze #3 jätettiin mainittu rutiili ja epsomisuolat pois. Myös lasitteeseen 6713 lisättiin 0,5 % CMC:tä lasittamisen helpottamiseksi, harjoitusmestari Tomi Pelkosen suosituksen mukaan.



Kuva 1. Glaze 6713 ja 5% Fe_2O_3 (Kuva Sami Markkula)

Lasituskokeita varten valettiin umpivaluna 7 mm paksuja, 26 cm pitkiä levyjä, jonka leveydet vaihtelevat 60 mm ja 120 mm välillä. näitä lasitettiin kaatamalla levyn päälle lasitetta. lasitetta lisättiin kahteen kerrokseen, josta ylempi on tuplapaksuinen alempaan nähden. levyt poltin 25 asteen kulmassa siten, että **kuvassa 1** näkyä numero on alaspäin. näin saadaan turvavyöhyke, jolla voidaan ennaltaehkäistä lasitteiden valumisesta johtuvaa uunilevyn

sotkeutumista. tätä varten lisäksi asetettiin suojalevy kulmassa olevan uunilevyn juureen, jotta tähän pysähtyisi mahdollinen valuma. polttoa varten sahasin mittaan sopivat uunilevyt. koepaloja mahtui uuniin 36 cm verran levyjä kahteen kerrokseen. poltossa oli 6 - 12 lasitekoetta koepalojen leveydestä riippuen.

näistä tein kaksi polttoa, (1260 asteeseen ja 20 min haudutus), sekä (poltto 1260 asteeseen, 20 min haudutus, jonka jälkeen jäähdytys 1100 asteeseen, jossa 180 min haudutus).

Taulukko 5 Toteutuneet lasitteet, pohjana no. 6713. Taulukon arvot on laskettu lasitteen kuiva-aineen lisäksi.

Lasitteen numero /lisäaineet	CoCO ³	CuO	Fe ² O ³	MnO ²	Cr ² O ³	CeO ²	SnO ²	ZrSiO ⁴	Sb ² O ³	rutiili
1	5,1%									
2		5,0%								
3			5,1%							
4				5,0%						
5	1,0%									
6		2,1%								
7				10,1%						
8			9,8%							
9					5,0%					
10						3,2%	3,0%		3,0%	
19		2,6%	4,7%							
23	0,2%		7,4%							
32	0,2%									
34	0,5%		4,8%							
38	2,0%	2,0%	8,9%	2,0%	2,0%					
41	0,2%	0,5%	2,9%							
42										10,8%
43							9,7%	9,7%		
44	0,7%				1,1%					3,1%
47			10,3%	2,7%						
48		0,6%	9,9%	2,6%						
49		1,0%	2,1%	2,6%						
50										2,6%
51	0,2%		2,7%							
52			10,0%				3,4%			
53	0,1%		10,1%				3,4%			
54			10,4%							
55	1,7%		10,3%							2,6%
56	0,1%		10,3%							
57	0,5%	0,5%	2,4%							

59		0,5%	9,7%							
60	0,3%	0,5%	2,5%							
61	0,6%	0,9%	5,2%							
62	0,5%	0,8%	2,3%							
63		1,0%	2,4%							
64		2,2%	2,4%							
65		2,0%	5,0%							
66		1,0%	1,1%	2,5%						

Taulukko 6. Taulukossa pigmenttiväreillä värjätyt lasitteet. Pohjana Base Glaze 6713

Lasite no	punainen pigmentti	roosa pigmentti	violetti	azurblau	bottle green	gelb 23376	keltaokra
20	5,57%						
21		6,37%					
22			6,31%				
28				7,31%			
29					6,45%		
30						6,23%	
31							6,29%

4. Tulokset

Tutkimuksen liitteenä (liitteet 4 ja 5) on kuvat kaikista poltetuista koepaloista.

Pigmenttiväreillä värjätyt lasitteet eivät muodostaneet kiteitä tai muodostivat kiteitä hyvin vähäsissä määrin. Kaikki pigmenteilla värjätyt lasitteet olivat mattapintaisia (liite 4. kuvat 28-32).

10% rutiilia sai aikaan peittävän mattavalkoisen lasitteen, jossa oli epäpuhtaudesta johtuvia värillisiä kiteitä. Kiteitä pystyi sävyttämään pienillä 0,5% kobolttipitoisuuksilla (liite 4. kuva 42, 56, 59).

Tutkimuksen puitteissa tehtiin pelkistyspoltto 1100 asteessa. Kaikki pelkistyksessä olleet lasitteet tulivat sameiksi, mutta värit eivät juurikaan muuttuneet kontrollilasitteista (liite 5.).

Värjäävät oksidit kirkkaan lasitekerroksen alla värjäävät lasitteen sekä kiteet (liite 4. kuva 15).

5. Tarkastelu / johtopäätökset

Tutkimuksessa käytetty versio lasitteesta Glaze #3 tuotti kiteitä, mutta oli erittäin valuvaa. Lasitteen kirjallisuudesta eroava käyttäytyminen johtune ainakin osin siitä, että osa lasitteen raaka-aineista korvattiin saatavilla olivilla. Lasite Base Glaze no:6713 tuotti yhtä kookkaita ja erottuvia kiteitä, mutta käyttäytyi poltossa hallitummin. Näistä syistä valittiin jatkokäsittelyyn lasite Base Glaze no:6713.

Koboltinsinisiä kiteitä sai helposti aikaan. Jo pieni 0,2% CoCO_3 :n lisäys riitti saamaan kiteet sinisiksi. Tällöinkin tausta oli sinertävä. Lisäämällä Fe^{2+}O_3 :a koboltin lisäksi pitoisuuksina alle 2,5% sai taustan vihreäksi koboltin sinisestä ja raudan keltaisesta ja lisäksi kiteet sinisiksi koboltin vaikutuksesta. Pieni kuparin lisäys, 0,5 - 2 % auttoi vihreän sävyn saamisessa vähemmän tunkkaiseksi.

Kromin suurempi kuin 1% pitoisuus sai aikaan matan lasitteen.

Mitkään kokeillut pigmenttivärit eivät tuottaneet kiteitä 2,5% pitoisuutena. Mahdollisesti näissä on liikaa käytetyissä lämpötiloissa sulamattomia osia. Tällöin lopputuloksesta tulisi mattapintainen erittäin suuren mikrokristallimäärän takia.

Pelkistyspoltto 1100 asteessa oli selvästi liian kuuma. Lasitteet olivat sameita ja tunkkaisia. Kirjallisuuden⁸ mukaan pelkistävässä poltossa sinkki pelkistyy metalliseksi. Metallisen sinkin höyrystymispiste on 907 astetta⁹. Ilmeisesti sinkkiä on höyrystynyt pois lasitteesta aiheuttaen mattapintaista. Pelkistys on tehtävä tätä matalammissa lämpötiloissa. Jatkotutkimuksissa 700 asteessa tehtävä pelkistys olisi perusteltua kokeilla.

Kuparioksidilla sai aikaa kauniin turkoosin värin sekä kiteeseen että taustaan. Ainoana värjäävä oksidina kiteet jäivät taustan sävyisiksi eivätkä nousseet taustasta esiin. Pieni lisäys muita värjääviä ioneja, alle 0,3 % CuCO_3 tai alle 1 % Fe^{2+}O_3 sävytti joko taustaa tai kiteitä siten, että kokonaisuus oli miellyttävä ja kiteet taustasta erottuvia.

5% Fe^{2+}O_3 kannattanee käyttää lähtökohtana miellyttävän keltaisen sävyn takia. Kide tässä kuitenkin on kummallinen, pehmeä. Suurempina pitoisuuksina rauta ei tuottanut käytettäviä tuloksia. Kiteet olivat epämääräisen ruskeita. 10 % Fe^{2+}O_3 sai aikaan miellyttävän punertavan oranssin sävyn, johon en saanut koboltinvärisiä kiteitä aikaan 1% kobolttipitoisuuksilla. Alle

8 https://digitalfire.com/4sight/material/zinc_oxide_1718.html 28.3.2016

9 C.R. Hammond, B42. CRC handbook of chemistry and physics: a readyreference book of chemical and physical data . Boca Raton, chemical rubber company 1985.

1% pitoisuudet muita metalli-ioneja eivät myöskään juuri vaikuttaneet kiteiden väriin. 10% rautaa sai lasitteen erittäin valuvaksi.

Lupaavilta vaikuttavat lasitekokeet 13, 37, 42 ja 65. Näissä kide ja tausta erottuvat hyvin toisistaan. Tämä näkyy kuvissa 1 ja 2.

Selkeitä jatkotutkimuskohteita on: poltto-ohjelmien vaikutus kiteisiin, eri kidelasitteiden kerrostaminen ja lasitteiden hienosäätäminen.



Kuva 2. Lasitekokeet 39, 47 ja 65. (Kuva Sami Markkula)

Lähteet

Coffey, N. The Effects of Colorant Oxides and Firing Rate on the Nucleation and Growth of Zinc Silicate Crystals in Crystalline Glazes Materials. Engineering Department California Polytechnic State University, San Luis Obispo Advised 2011

CHARLES, R. DRANEY, B. A STUDY OF MACROCRYSTALLINE GLAZES B. A., Washburn University, 1966 B. A., Washburn University, 1967

C.R. Hammond. 1985. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. Boca Raton, Chemical Rubber Company 1985

https://digitalfire.com/4sight/material/zinc_oxide_1718.html Tulostettu 28.3.2016

<http://www.stoneware.net/stoneware/glasyrer/crystal.htm> Tulostettu 1.3.2016

<http://crystalglaze.freeforums.net/board/2/crystalline-glaze> Tulostettu 1.3.2016

http://www.nmclay.com/Customer_service/crystals.htm Tulostettu 1.3.2016

Liitteet

Liite 1. Ote laboratoriopäiväkirjasta. Vasemmalla lasitteen numero, muut luvut grammoja.

Värilliset lasitteet ##	lasitetta no6713	CoCO ³	CuO	Fe ² O ³	MnO ²	Cr ² O ³	CeO ²	SnO ²	ZrSiO ⁴	Sb ² O ³	rutiili
1	186,5	5,10									
2	186,6		5,00								
3	186,1			5,10							
4	186,9				5,00						
5	185,7	1,00									
6	187,9		2,10								
7	187,9				10,20						
8	187,5			9,90							
9	186,6					5,00					
10	187,3						3,20	3,00		3,00	
19	42,2		0,59	1,07							
23	55,9	0,07		2,23							
32	46,7	0,05									
34	46,7	0,13		1,20							

38	47,0	0,50	0,50	2,25	0,50	0,50					
39			0,68		0,73						
40	55,0	0,68	0,30								
41	45,1	0,05	0,11	0,69							
42	43,0										2,50
43	48,0							2,50	2,50		
44	45,0	0,17				0,27					0,74
45		0,20				0,18					
47	45,0			2,50	0,65						
48	47,0		0,14	2,50	0,65						
49	47,0		0,25	0,53	0,65						
50	44,5										0,62
51	45,5	0,05		0,67							
52	46,0			2,48				0,83			
53	46,0	0,03		2,50				0,83			
54	44,7			2,50							?
55	45,0	0,40		2,50							0,62
56	45,0	0,02		2,50							
57	45,0	0,12	0,12	0,59							
59	47,6		0,13	2,49							
60	46,8	0,08	0,12	0,62							
61	47,0	0,14	0,23	1,31							
62	47,0	0,13	0,20	0,59							
63	46,0		0,25	0,60							
64	47,5		0,55	0,60							
65	47,4		0,51	1,26							
66	47,0		0,26	0,27	0,62						

Liite 2. Toteutunut Glaze #3

Glaze #3	toteutunut(g)
P2962	1563
Sinkkioksidi	720
Kvartsi	660

Betoniitti	22,4
CMC	15,3
Vesi	3503

Liite 3. Toteutunut Base Glaze 6713

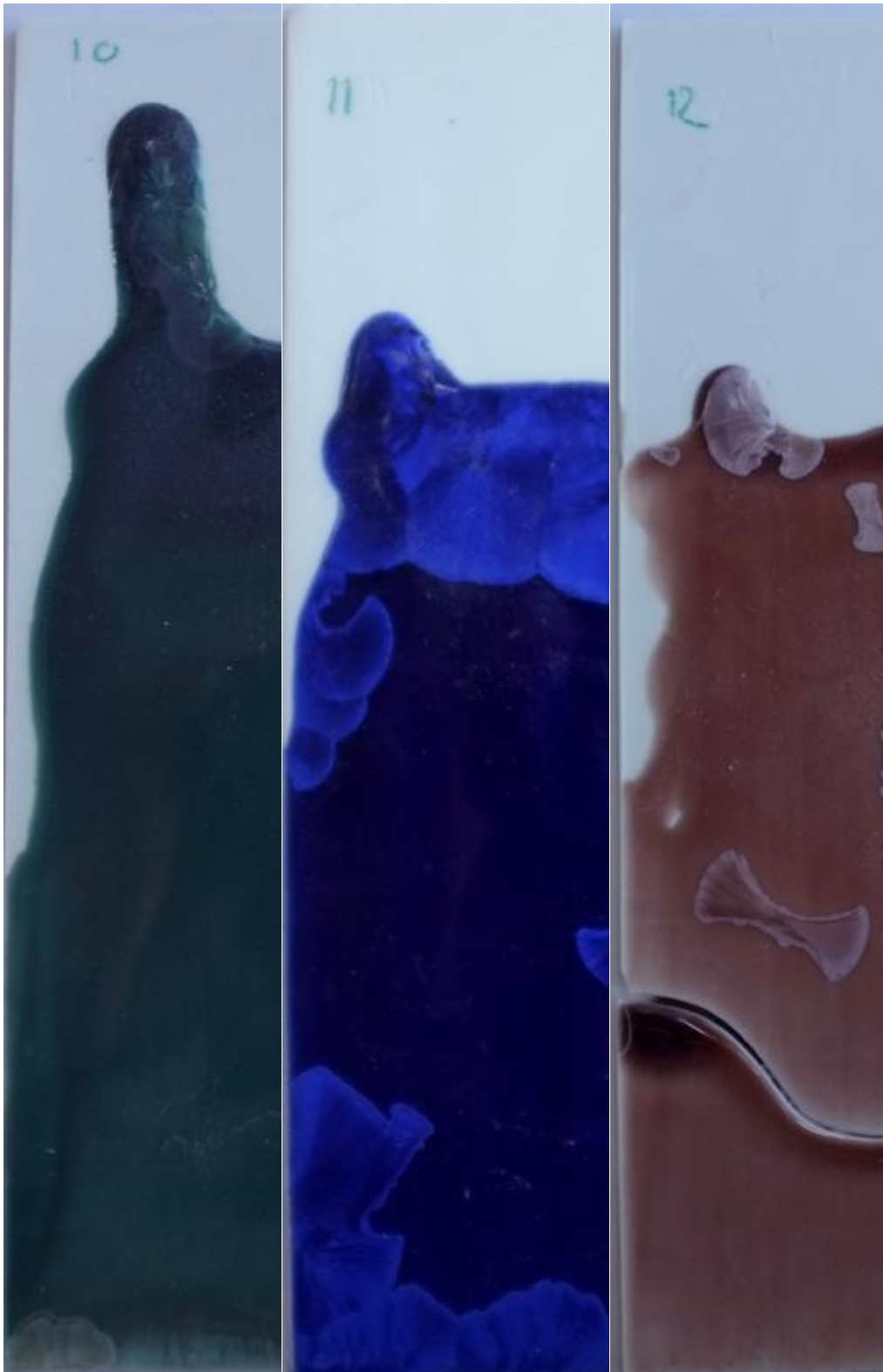
Base Crystal Glaze no 6713	toteutunut(g)
Maasälpä (englannista)	862
Bariumkarbonaatti	139,1
Dolomiitti	111,6
Sinkkioksidi	583,5
Litiumkarbonaatti	222,8
Kaoliini	83,9
Kvartsi	1000,2
CMC	15,8
Vesi	2590

Liite 4 (Kuvat Sami Markkula 2016)





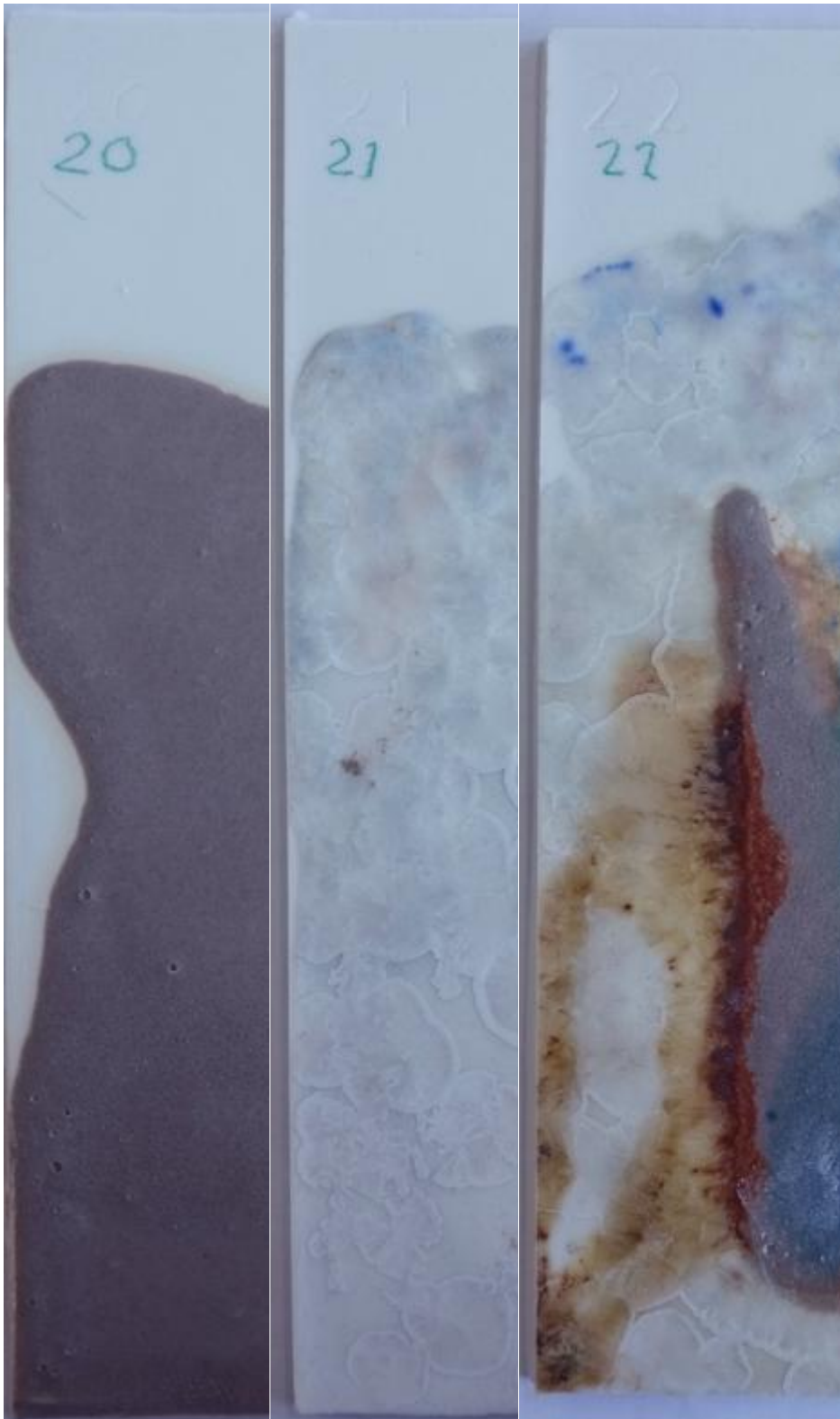


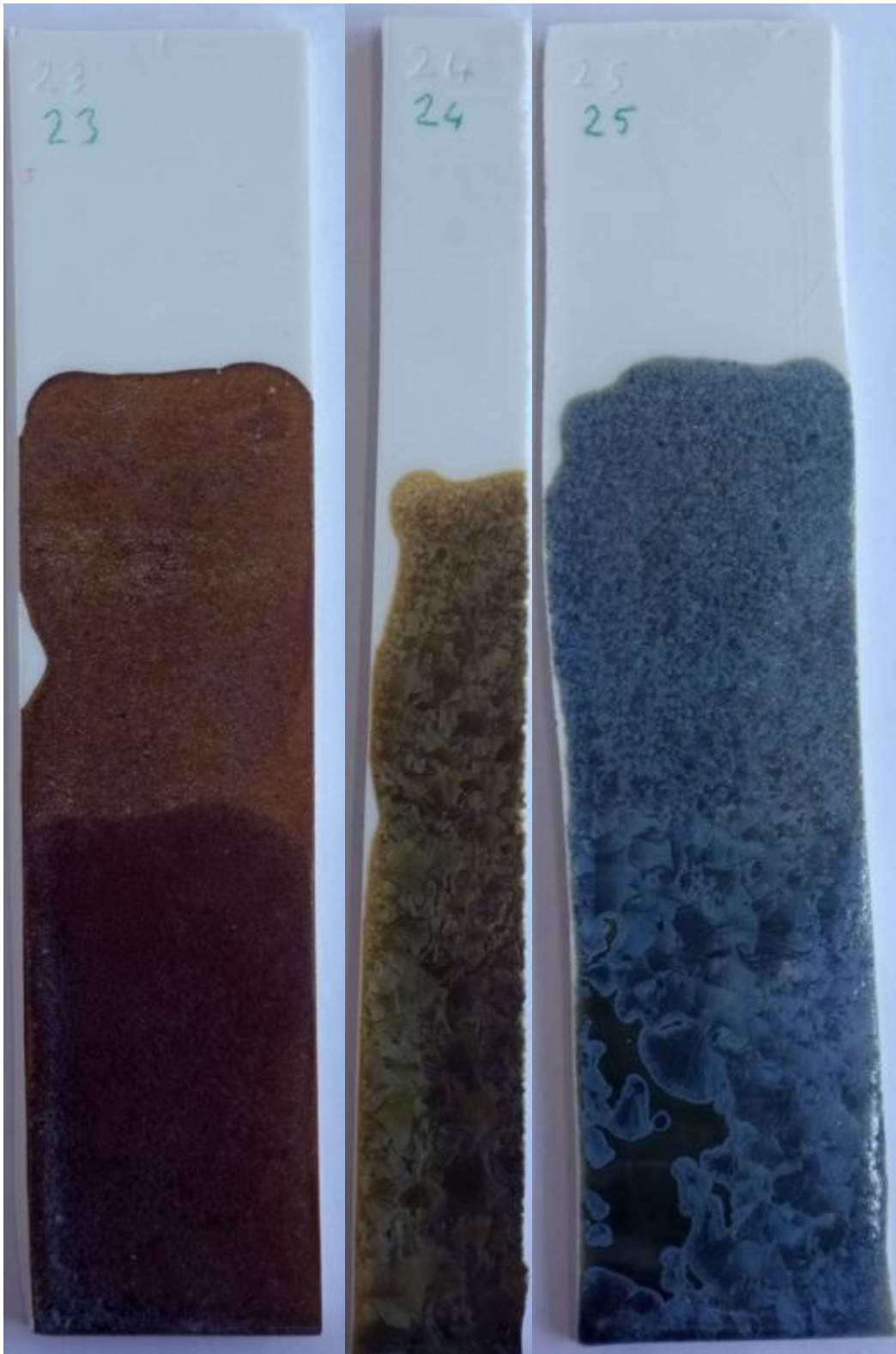














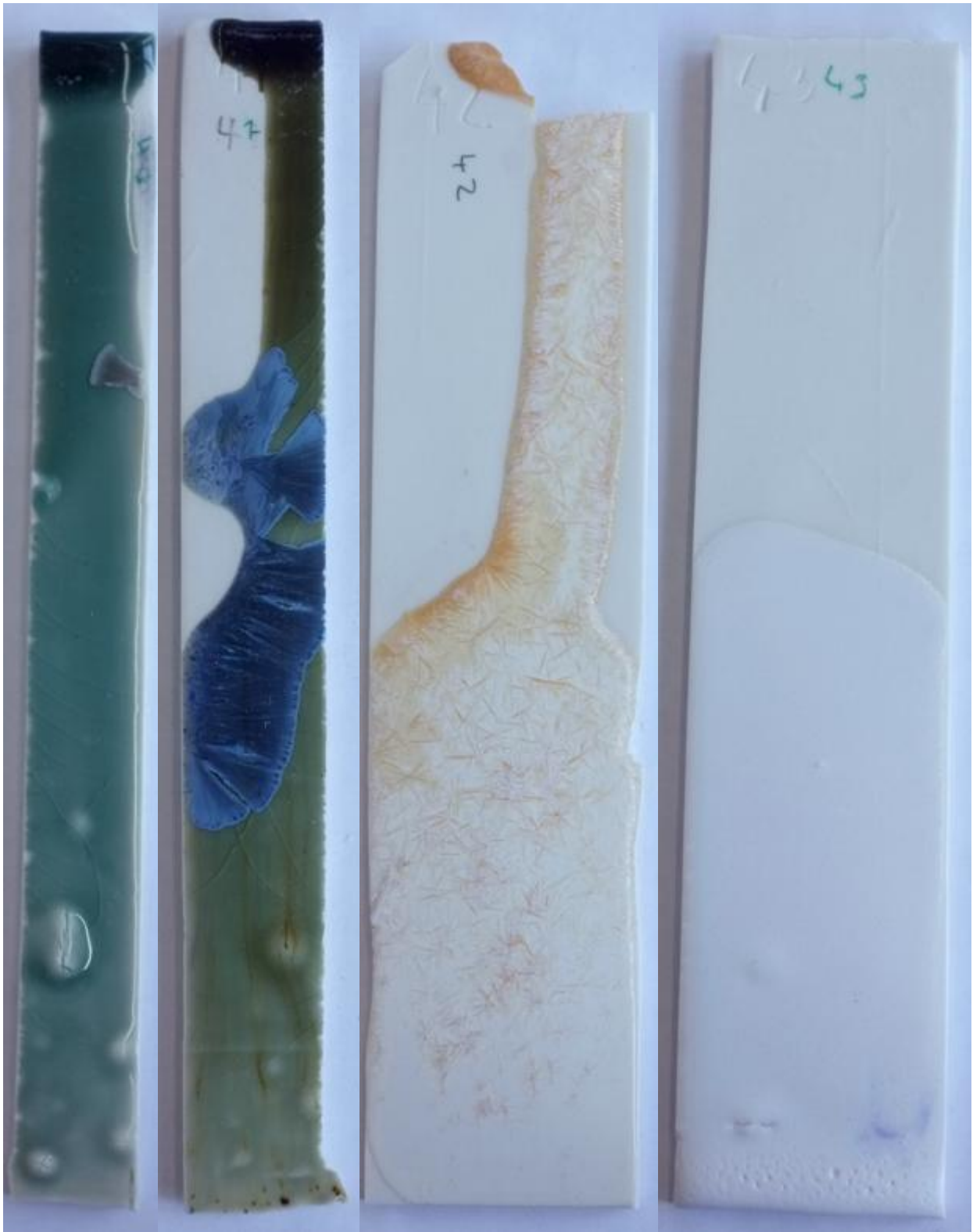


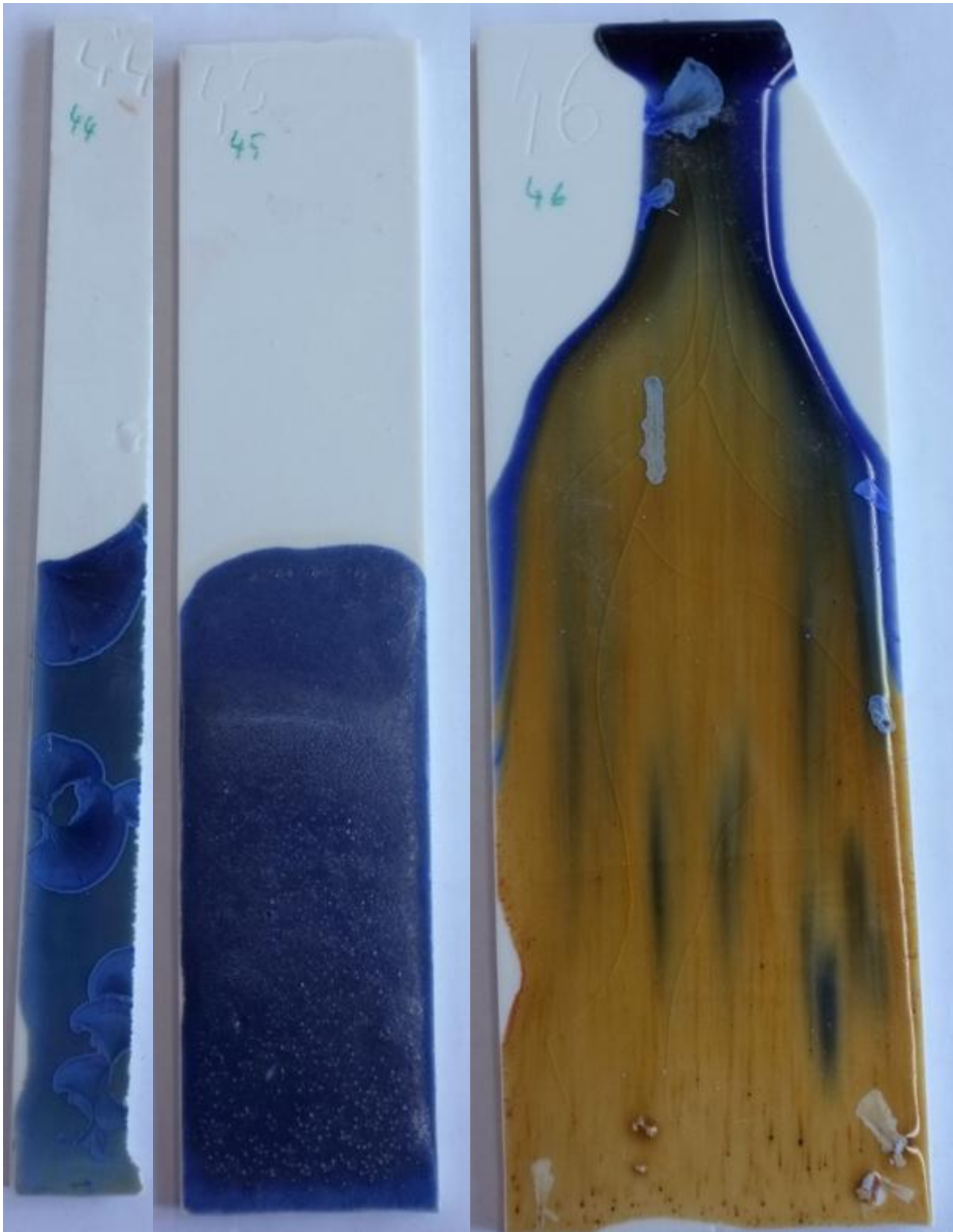










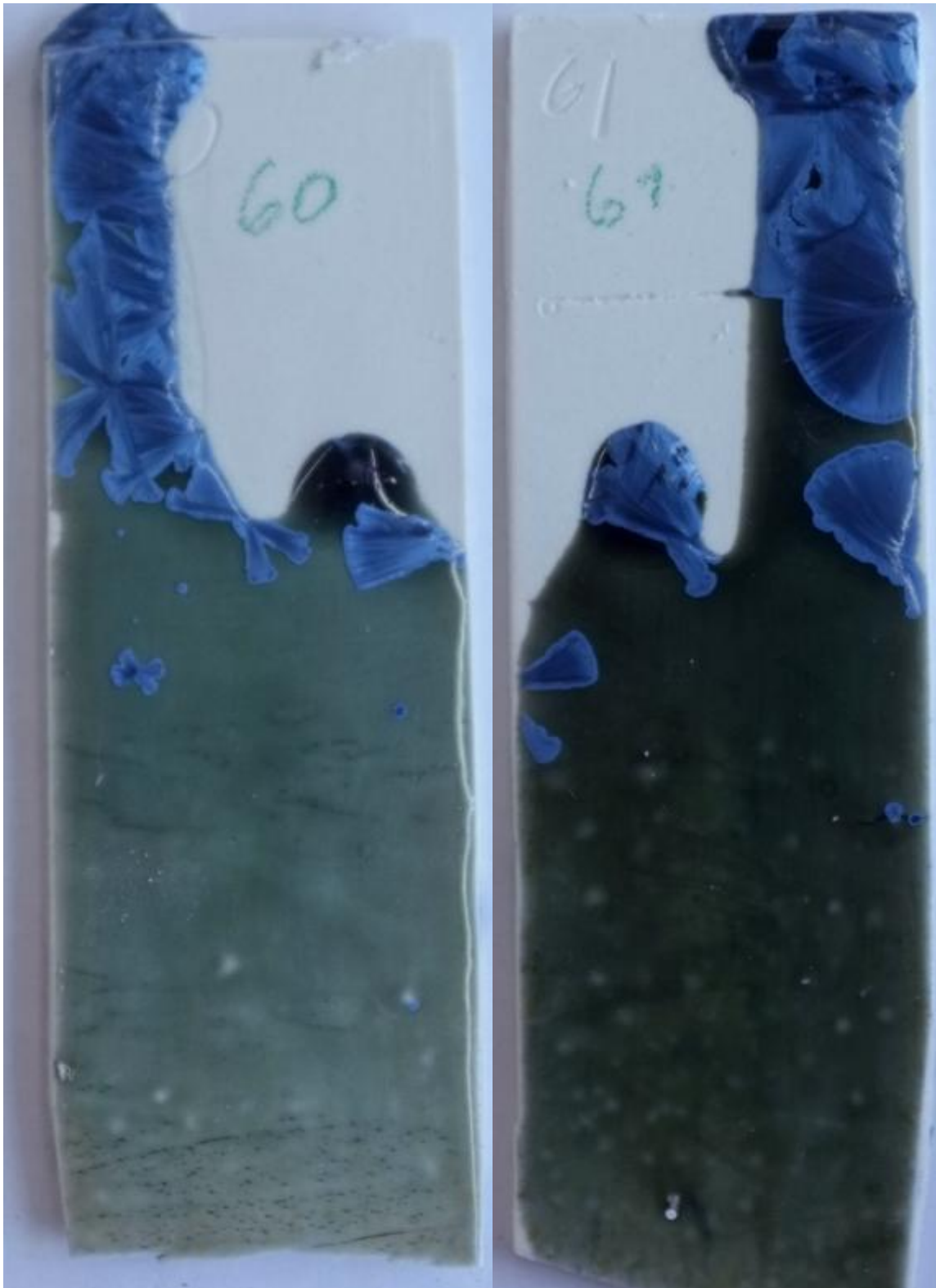


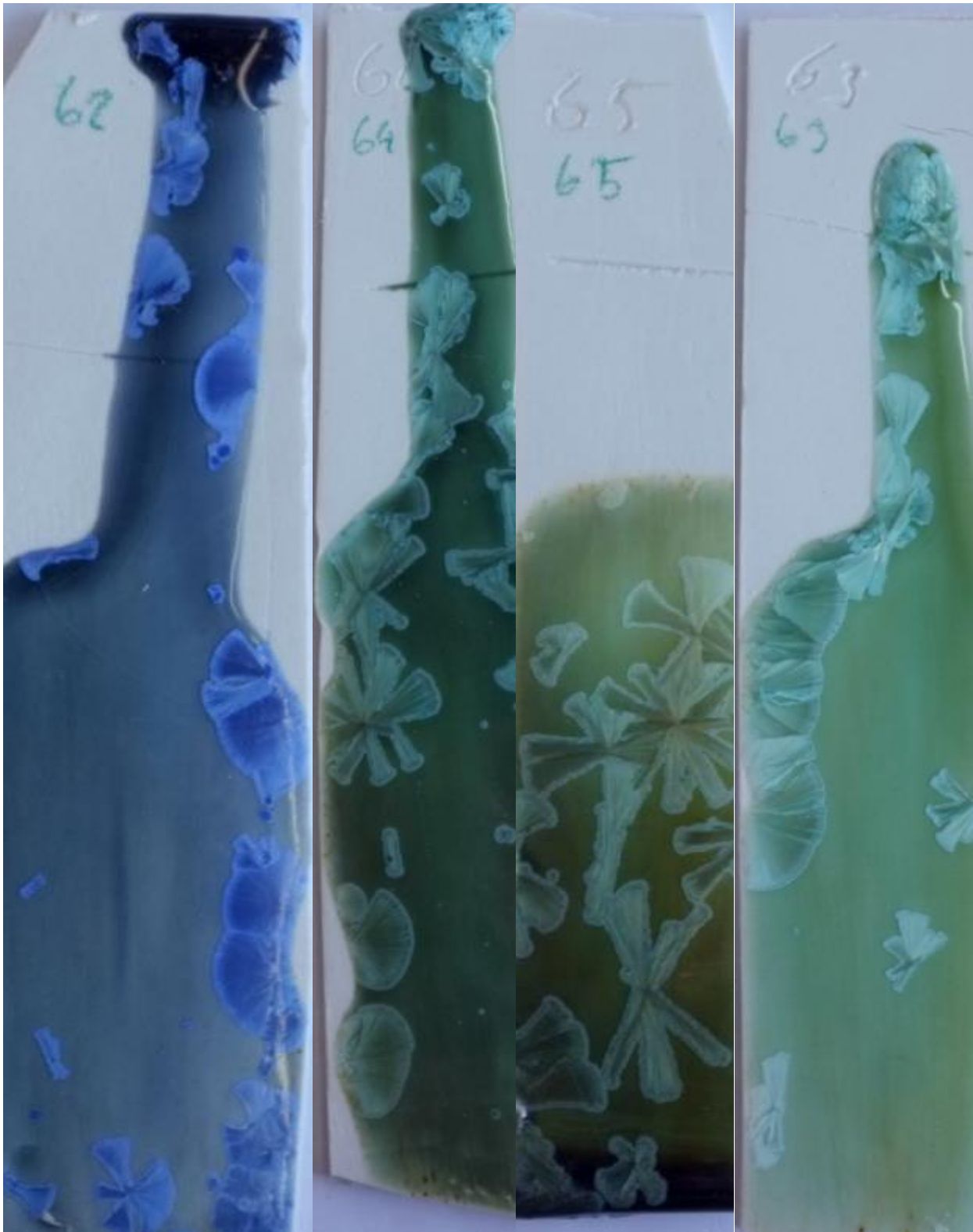














Liite 5. Pelkistetyt koepalat. Numero on sama kuin vastaavassa samaa lasitetta olevassa koepalassa jota ei pelkistetty. (Kuvat Sami Markkula)

